

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-004232  
(43)Date of publication of application : 10.01.1986

---

(51)Int. Cl.

H01L 21/304

---

(21)Application number : 59-125760 (71)Applicant : NEC CORP  
(22)Date of filing : 19.06.1984 (72)Inventor : TANNO YUKINOBU  
TSUJI MIKIO

---

(54) CLEANING METHOD OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To safely and readily remove any station on the surface of a silicon wafer, by dipping a semiconductor substrate in a solution of an organic acid being bubbled by ozone or oxygen and thereby treating the substrate.

CONSTITUTION: An organic acid (e.g., formic acid or acetic acid) is filled into a cleaning tank and heated (to 100W150° C). A semiconductor substrate is dipped in this liquid, and ozone or oxygen is supplied from the bottom of the tank so as to bubble the liquid, whereby the substrate is cleaned by the bubbles. Any heavy metal on the wafer forms a formate or an acetate, and any organic contaminant is decomposed by ozone, whereby stains on the surface of the substrate can readily be cleaned out.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]  
[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]  
[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A) 昭61-4232

⑰ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑱ 公開 昭和61年(1986)1月10日

H 01 L 21/304

D-7131-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全2頁)

⑲ 発明の名称 半導体基板の洗浄方法

⑳ 特 願 昭59-125760

㉑ 出 願 昭59(1984)6月19日

㉒ 発 明 者 丹 野 幸 悦 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ㉓ 発 明 者 辻 幹 生 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内  
 ㉔ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号  
 ㉕ 代 理 人 弁理士 菅 野 中

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

半導体基板の洗浄方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 半導体基板を有機酸にオゾン/酸素をバブルした溶液中に浸漬し、処置することを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(技術分野)

本発明は半導体基板の洗浄方法に関するものである。

(従来技術とその問題点)

LSI製造において、ウエハの洗浄工程は各プロセス間にゴミ、汚れを除去する数多くの処置工程を必要とし、製品の歩留り向上に重要な技術となつている。この洗浄工程で使われている主な液としてはアルカリ系と酸系に大別される。公知の洗浄液としてはアンモニア水-過酸化水素系、又は塩酸-過酸化水素系(通称RCA洗浄ともいう)。さらに、硫酸-過酸化水素系、硫酸-硝酸系等の

過酸液が用いられている。酸液は通常60～150℃に加温され、時には超音波を併用することもある。

しかしながら、アンモニア-過酸化水素系や塩酸-過酸化水素系では、過酸化水素がすぐにH<sub>2</sub>Oと発生のOに分解してしまうので、酸化力が劣化し、洗浄力が持続せず間欠的に過酸化水素を補充する必要があり、工費としては繁雑になる。硫酸-過酸化水素系も同じ理由で不利である。この硫酸-過酸化水素系や硫酸-硝酸系等は廃液として処置する場合の問題がある。それは硫酸を廃棄する場合、水と反応して100℃以上なり安全上危険があり、このため大量の水を必要とし、又硝酸を使う場合は、窒素酸化物等が発生し公害上規制される等、大量に使うことはできないという不利な点がある。すなわち、処置費用が高くなる。

又上記の酸-過酸化水素系に代る処理方法としての公知例として特公昭52-012063号の半導体基板のレジスト膜除去方法がある。この方法は硝酸を用いて過酸化水素の代わりにオゾンを用いる方法

であるが、この方法では硫酸を廃液処理するのに大量の水（～10倍希釈）を必要とする等、安全上、費用の面で問題があつた。

#### 〔発明の目的〕

本発明は安全上を高め、かつ低廉な処理を行なうことができるようにした処理方法を提供するものである。

#### 〔発明の構成〕

本発明は有機酸を洗浄液として、槽内にオゾン/酸素をバブルしてシリコンウエハの表面汚れを除去することを特徴とする半導体基板の洗浄方法である。

#### 〔発明の願望・作用〕

有機酸のうちギ酸は強酸で、還元性をもっている。一方、酢酸は弱酸であり、それぞれ重金属(M)と反応して $-COOH$ 基のHを置換し、 $-COGM$ なる金属塩を作る。

又オゾン系をバブルすることにより、有機汚染物質をオゾンにより酸化し、分解除去することができる。

酸又は酢酸希液に浸漬する。このとき、この溶液を100～150℃に加熱する。さらに槽底部よりオゾン/酸素をバブルして～10分間洗浄を行つた。

従来法の $NH_4OH-H_2O_2-H_2O$ 系溶液で洗浄したウエハと、本発明によるギ酸-オゾン- $O_2$ 系溶液で洗浄したウエハとをステーム処理（950℃、10分 $H_2-O_2$ 雰囲気）を行い、非接触法によるライフタイムを測定した結果と、MOS C-V法により評価した $V_{FB}$ （フラットバンド電圧）とを表-1に示す。

表-1

洗浄方法	ライフタイム(μsec)	$V_{FB}(V)$
従来法( $NH_4OH$ 系)	7	-0.9
本発明の方法(オゾン/ギ酸)	20	-1.0

#### 〔発明の効果〕

第1表に示したように本発明による洗浄方法は従来のRCA洗浄液に比べて、再結合ライフタイムの値が～3倍となり、洗浄効果が優れている事を示している。又MOS C-V法より求めた $V_{FB}$ （フラ

#### 特開昭61-4232(2)

すなわち、本発明は半導体基板（ウエハ）上の重金属は酸塩、又は酢酸塩を作り有機汚染物質はオゾンで分解することにより、洗浄を行おうとするものである。

#### 〔実施例〕

次に本発明と従来例とを比較しながら説明する。以下に本発明の一実施例について説明する。

本発明は洗浄槽に有機酸（例えばギ酸、酢酸）を入れ、これを加熱（100～150℃）し、この槽内に半導体基板を浸漬し、槽底部よりオゾン/酸素をバブルして基板表面にあてて洗浄を行うものである。

本発明で用いた洗浄槽はテフロン製のものを用い、液温は投込型石英ヒーターで加熱・制御した。又オゾン/酸素は槽底部よりバイレツクス製ガス分配器によりバブルして行つた。同型槽を用いて従来のRCA洗浄液の $NH_4OH-H_2O_2-H_2O$ （1:1:6）で、液温-80℃、10分間洗浄を行つた。

さらに本発明による方法では、前記の同じ槽を用いて同一ロットのウエハを用いて酸ウエハをダ

ットバンド電圧）は従来法のものとは大きな違いはなく、-1.0Vであつた。

以上のように本発明の洗浄方法は従来法との洗浄効果と比較して同等以上であり、十分に目的が達成される。

又本発明は硫酸、硝酸等が水と反応して発熱する問題が生じたり、公害上問題になることは少ない。それはギ酸、酢酸は高沸点（～150℃）で $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ 等に分解し易いことと、オゾンによりさらに分解を促進されるためである。このため、本発明によれば、廃液するときには水にも容易に溶け、問題はなく、工業上安全、且つ合理的に作業をすることができるとばかりでなく、処理に要する費用を削減することができる効果を有するものである。

特許出願人 日本電気株式会社

代理人 井堀士 菅 野 中

